

0-772953

На правах рукописи

**МИЛОСЛАВСКИЙ АЛЕКСЕЙ ГЕННАДЬЕВИЧ**

**ЭПОКСИДИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ПЕРОКСИДОМ  
ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ И  
ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ**

05.17.04 – Технология органических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань – 2008

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор  
Лиакумович Александр Григорьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор  
Харлампиди Харлампий Эвклидович

доктор технических наук  
Сафин Дамир Хасанович

Ведущая организация:

ОАО «Ярсинтез», г. Ярославль.

Защита состоится «14» декабря 2008 г. в 12:15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета)

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ

С диссертацией можно ознакомиться в фунда  
Казанского государственного технологического унив



0000438959

Автореферат разослан

«15» ноября 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Черезова Е.Н.

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

В процессах переработки и эксплуатации галогенсодержащих полимеров, таких, как поливинилхлорид и галобутилкаучуки выделяются, галогенводороды, которые являются основной причиной быстрой деструкции полимера, вызывают коррозию оборудования и могут причинить вред здоровью человека. Для предотвращения этого в полимер вводят стабилизирующие агенты, способные поглощать галогенводороды. В числе прочих в качестве таких стабилизаторов применяются эпоксицированные растительные масла. В рецептуры получения галобутилкаучуков включают до 1,5% масс эпоксицированного соевого масла, при производстве поливинилхлорида его добавляют от 1,5 до 10%. Потребность в эпоксицированных растительных маслах удовлетворяется за счет импортного эпоксицированного соевого масла.

В качестве субстратов для отечественного производства эпоксицированных стабилизаторов могут рассматриваться рапсовое, подсолнечное и соевое масла.

Очень важна возможность эпоксицирования сырого масла, поскольку стоимость его ниже, чем рафинированного. Сырые масла подвергаются лишь первичной стадии очистки – фильтрации с целью удаления взвешенных примесей, поэтому в своем составе содержат фосфатиды, токоферолы, стерины и другие биологические компоненты.

Благодаря наличию этих примесей традиционными методами добиться высоких степеней эпоксицирования сырых масел не удастся. В тоже время эти вещества являются природными стабилизаторами полимеров.

Эпоксицирование ненасыщенных соединений можно осуществлять надкислотами по реакции Прилежаева, органическими гидропероксидами, кислородом воздуха и пероксидом водорода.

Для эпоксицирования растительных масел в мировой практике применяют надкислотную технологию.

Основными недостатками надкислотной технологии являются высокая степень коррозии оборудования, наличие кислых стоков, необходимость применения ароматических или хлорсодержащих растворителей. Кроме того, надкислоты – нестабильные, взрывоопасные соединения, требуют повышенной осторожности при обращении.

Среди всех существующих на сегодняшний день эпоксицирующих агентов наиболее предпочтительным является пероксид водорода. Он дешев, не токсичен, безопасен с экологической точки зрения, поскольку достаточно легко разлагается на воду и кислород, способен селективно эпоксицировать самые разные субстраты. Водные растворы пероксида водорода до 50% концентрации достаточно стабильны и не требуют чрезмерной предосторожности в обращении. Коррозионная активность пероксида водорода несравненно ниже коррозионной активности надкислот.

Известен ряд методов эпокси́дирования олефиновых углеводов пероксидом водорода. Наиболее эффективными являются эпокси́дирование на гетерогенных титансодержащих катализаторах, а также гомогенных рений оксидных, пероксвольфраматных и оксокомплексах марганца и железа. Лишь немногие из них были применены для эпокси́дирования растительных масел, но их эффективность в сравнении с традиционным надкислотным методом получения эпокси́дированных масел была ниже.

В связи с вышеописанным представляется актуальной разработка эффективного, технологичного способа эпокси́дирования растительных масел пероксидом водорода.

Для эпокси́дирования растительных масел пероксидом водорода была выбрана каталитическая система на основе пероксофосфатовольфраматов. Эпокси́дирование на таких каталитических системах осуществляется в несмешивающихся жидких средах в присутствии четвертичных аммониевых солей в качестве межфазных катализаторов. Эта система была разработана в 1983 году Вентурелло и является одной из наиболее эффективных каталитических систем при эпокси́дировании пероксидом водорода. Каталитический комплекс образуется из вольфрамата натрия, ортофосфорной кислоты и межфазного катализатора в присутствии пероксида водорода.

### **Цель работы**

Разработка малоотходной, экологически чистой технологии получения эпокси́дированных растительных масел из отечественного сырья.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- 1) На базе изучения мирового научного и производственного опыта, касающегося получения и применения эпокси́дированных растительных масел, выбрать метод и объекты, наиболее подходящие для создания промышленной технологии.
- 2) Оптимизировать условия эпокси́дирования растительных масел разных степеней очистки.
- 3) Исследовать зависимости степени эпокси́дирования, селективности расходования пероксида водорода и времени реакции от условий проведения и соотношений компонентов реакции.
- 4) Разработать принципиальную схему процесса эпокси́дирования растительных масел.

### **Научная новизна**

Впервые установлены закономерности эпокси́дирования сырого рапсового масла пероксидом водорода на пероксофосфатовольфраматной каталитической системе без применения органических растворителей.

Показано, что четвертичные аммониевые соли по эффективности в качестве катализаторов межфазного переноса располагаются в ряд:



триэтилбензиламмонийхлорид < КАТАПАВ С1016 < КАТАПАВ С1618 < триоктилбензиламмонийхлорид.

Выявлено, что независимо от природы, кислотного состава, неопределенности и степени очистки эпоксилируемого масла на пероксофосфатовольфраматной каталитической системе достигаются высокие (порядка 90%) степени эпоксидирования. Для достижения одинаковой степени эпоксидирования для рафинированных масел необходим меньший избыток пероксида водорода, чем для сырых.

### **Практическая значимость**

Установлено, что после эпоксидирования с применением КАТАПАВ С1016 и КАТАПАВ С1618 в качестве межфазных катализаторов каталитический комплекс выпадает в осадок отдельной фазой и может быть повторно использован.

Разработана малокоррозионная, малоотходная технология и предложена принципиальная схема процесса эпоксидирования растительных масел пероксидом водорода на пероксофосфатовольфраматной каталитической системе включающая рецикл катализатора.

Установлены оптимальные: температура проведения процесса, мольные соотношения реагентов и компонентов каталитического комплекса для эпоксидирования сырого рапсового масла.

Эпоксидированные сырое рапсовое и рафинированное соевое масла испытаны в научно-технологическом центре ОАО “Нижнекамскнефтехим” в качестве стабилизатора бромбутилкаучука. По результатам испытаний полученное эпоксидированное соевое масло обладает, эффективностью сравнимой с применяемым при производстве галобутилкаучуков стабилизатором на основе эпоксидированного соевого масла – “Эпоксом”.

Работа вошла в число победивших в конкурсах: “Пятьдесят лучших инновационных идей для Республики Татарстан” в номинации “Молодежный инвестиционный проект” 2007 года; “Конкурс инвестиционных проектов в области химии и химической технологии”, учрежденном компанией ООО “Фосфорос” в 2007 году.

### **Апробация работы**

Результаты работы докладывались на VI республиканской школе конференции студентов и аспирантов “Жить в XXI веке” (г. Казань 2006); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Москва, 2007); 3-ей международной конференции “Катализ: основы и применение” (г. Новосибирск, 2007); 40, 41-ой научной студенческой конференции (г. Чебоксары, 2005, 2006 гг.), а также ежегодных научных сессиях Казанского государственного технологического университета, 2006-2008 гг.

**Публикации:** По результатам исследований опубликовано 9 работ, в том числе 1 статья по перечню ВАК, 8 тезисов докладов.

**Структура и объем работы:** Диссертация изложена на 139 стр., состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы из 209 наименований. Включает 15 таблиц, 20 рисунков.

#### **Объекты и методы исследований**

Используемые реагенты: подсолнечное, соевое, рапсовое масла, пероксид водорода, вольфрамат натрия, ортофосфорная кислота, триоктилбензиламмонийхлорид (ТОБАХ), триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБАХ), КАТАПАВ С1618, КАТАПАВ С1016.

В работе использованы современные физико-химические методы исследований: колориметрия, ИК- спектроскопия, а так же, стандартные химические методы анализа функциональных групп.

*Автор выражает искреннюю благодарность д.т.н., профессору Ахмедьяновой Р.А., коллективу лаборатории базовых и экологических производств НИЦ ОАО «Химпром» г. Новочебоксарск и ее заведующей Степановой А.Г., а так же директору НИЦ ОАО «Химпром» к.т.н. Ефремову А.И. за бескорыстную помощь и поддержку при выполнении работы.*

### **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

#### **1 Исследование активности четвертичных аммониевых солей в качестве межфазных катализаторов при перексофосфовольфраматном эпексидировании**

Первым этапом работы стало исследование активности межфазных катализаторов (МФК) различных структур. В качестве субстрата использовалось сырое рапсовое масло. О ходе реакции судили по количеству в реакционной массе пероксида водорода. Реакцию вели до полного расходования пероксида водорода.

После эпексидирования и разделения массовая доля эпексидного кислорода в эпексидированном масле определялась обратным титрованием с применением хлорида водорода. Степень эпексидирования определялась как отношение эпексидного числа образца к теоретически рассчитанному для исходного масла эпексидному числу.

В качестве межфазных катализаторов использовались триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБАХ), триоктилбензиламмонийхлорид (ТОБАХ), КАТАПАВ С1016 и КАТАПАВ С1618 (межфазные катализаторы марки КАТАПАВ представляют собой диметилалкилбензиламмонийхлориды с углеводородными радикалами С10-С16 и С16-С18 соответственно).

Сравнение этих межфазных катализаторов в процессе эпексидирования рапсового масла (табл. 1) показало, что по эффективности их можно расположить в следующий ряд, в порядке уменьшения: ТОБАХ > КАТАПАВ С1618 > КАТАПАВ С1016 > ТЭБАХ.

Такое различие в эффективностях межфазных катализаторов применительно к процессу перексофосфовольфраматного эпокси́дирования объясняется различиями их липофильности. В качестве характеристики липофильности может служить значение гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Чем меньше это значение, тем более липофилен четвертичный амин и тем более эффективно переносит вольфраматный анион от поверхности раздела фаз в органическую фазу, и тем быстрее и полнее протекает эпокси́дирование. Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

Таблица 1 – Сравнение эффективности межфазных катализаторов в процессе перексофосфовольфраматного эпокси́дирования сырого рапсового масла

Температура реакции 80°C; концентрация исходного  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 35% водн.; двойная связь : пероксид водорода, мольн. 1:1,35;  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ :ТОБАХ: $\text{H}_3\text{PO}_4$ , мольн. – 1:0,5:0,5;  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ : двойная связь, мольн – 0,012:1

МФК	$t_{\text{реак.}}$ , мин.	Селективность по $\text{H}_2\text{O}_2$ , %	Степень эпокси́дирования, %	ГЛБ
ТЭБАХ	150	3,52	5,27	13,1
ТОБАХ	60	29,11	43,58	4,5
КАТАПАВ С1016	120	18,44	27,61	8,8
КАТАПАВ С1618	120	24,86	37,23	6,9

Наиболее липофильным, а значит и эффективным является ТОБАХ, на следующем этапе исследований был использован именно он.

## 2 Исследование закономерностей перексофосфовольфраматного эпокси́дирования.

Одновременно с целевой реакцией эпокси́дирования растительных масел могут протекать побочные реакции разложения пероксида водорода на кислород и воду, протекающие в водной фазе и гидролиз эпоксидных групп с образованием диолов в органической фазе.

Из литературных данных известно, что к снижению селективности по пероксиду и степени эпокси́дирования приводят разложение пероксида водорода на кислород и воду происходящее в водной фазе и гидролиз эпоксидных групп с образованием диолов в органической фазе.

Первый процесс катализируется вольфраматами, протекает на протяжении всей реакции, зависит от температуры. Второй процесс начинается, когда степень эпокси́дирования масла достаточно высока. С повышением степени эпокси́дирования масла увеличивается растворимость в нем пероксида водорода. В результате потери пероксидом водорода

активного кислорода в органической фазе образуется вода, взаимодействующая с эпоксидной группой, что приводит к образованию диолов.

Поэтому необходимо подобрать такие температуру и соотношения реагентов, которые бы обеспечивали высокую степень эпоксидирования масла при 100% конверсии и максимально высокой селективности расходования пероксида водорода.

Из зависимостей степени эпоксидирования от температуры (рис. 1) видно, что при 15% мольном избытке пероксида водорода с увеличением температуры степень эпоксидирования снижается за счет неселективного разложения пероксида водорода. При использовании двукратного избытка пероксида водорода напротив, увеличение температуры приводит к росту степени эпоксидирования. Это связано с тем, что при низких температурах эпоксидирование в начале реакции идет селективно и по достижении высокой степени эпоксидирования масла в водной фазе остается достаточно высокое содержание пероксида водорода, который при переходе в органическую фазу гидролизует эпоксиды. При высоких температурах благодаря разложению пероксида водорода в водной фазе доля гидролиза значительно уменьшается. Об этом же свидетельствуют и зависимости степени эпоксидирования от мольного соотношения двойная связь пероксид водорода (рис. 2). Эти зависимости имеют экстремальный характер. За понижение степени эпоксидирования при соотношениях двойная связь пероксид водорода выше и ниже оптимального ответственные разные побочные процессы. При меньших избытках пероксида – это разложение в водной фазе, при больших избытках – гидролиз эпоксидных групп.

Важное влияние на степень эпоксидирования и селективность расходования пероксида водорода оказывает соотношение компонентов каталитического комплекса. Рядом авторов показано, что в зависимости от соотношения количеств вольфрамата натрия и фосфорной кислоты могут образовываться пероксофосфатовольфраматные комплексы различного состава и строения, обладающие различной активностью по отношению к реакциям, происходящим в процессе.

Ортофосфорная кислота не только входит в состав каталитического комплекса, находясь в водной фазе стабилизирует пероксид водорода предотвращая его разложение. Недостаточное количество фосфорной кислоты (рис. 3) приводит к низким показателям степени эпоксидирования. Оптимальное соотношение фосфорная кислота вольфрамат натрия равно 2,55:1. Большее содержание фосфорной кислоты в каталитическом комплексе в исследованном интервале практически не снижает степени эпоксидирования.

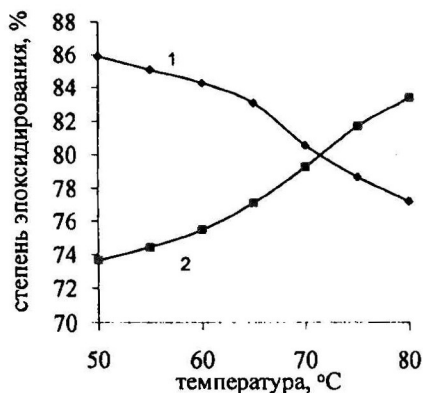


Рис. 1 — Зависимость степени эпексидирования сырого рапсового масла от температуры реакции при мольных соотношениях двойная связь перексид водорода: 1:1,15 (1) и 1:2 (2).

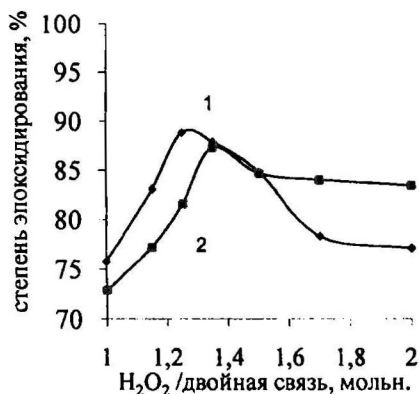


Рис. 2 Влияние мольного соотношения двойная связь : перексид водорода на степень эпексидирования рапсового масла, при температурах, °C: 65 (1) и 85 (2).

Количество четвертичной аммониевой соли должно быть достаточным для того, чтобы обеспечить перенос комплекса из водной в органическую фазу. При недостаточном количестве межфазного катализатора часть пероксофосфовольфрамотного комплекса находится в водной фазе и способствует разложению пероксида водорода, а скорость реакции эпексидирования из за недостатка каталитического комплекса в органической фазе низка. Как следствие, достигаются низкие степени эпексидирования. Зависимость степени эпексидирования от мольного соотношения ТОБАХ вольфрамат натрия представлена на рис. 4. Оптимальное соотношение ТОБАХ: вольфрамат натрия составляет 0,6:1. Увеличение молярного соотношения четвертичной соли выше этого значения не влияет на степень эпексидирования.

После подбора соотношений компонентов каталитического комплекса было исследовано влияние на эффективность эпексидирования количества самого комплекса. В качестве количественной характеристики использовалось мольное соотношение вольфрамат натрия : двойная связь. Установлено, что степень эпексидирования повышается, при увеличении данного мольного соотношения до 0,006:1, при дальнейшем увеличении степень эпексидирования не меняется (Рис. 5)

Исходная концентрация пероксида водорода практически не влияет на степень эпексидирования (Рис. 6)

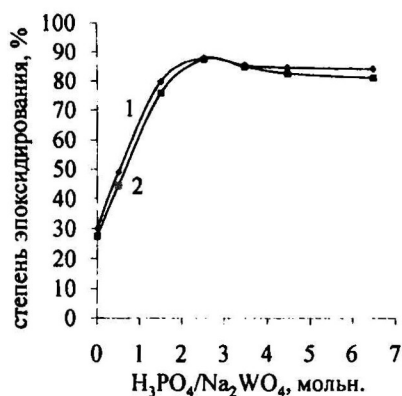


Рис. 3 – Влияние мольного соотношения ортофосфорная кислота : вольфрамат натрия на степень эпексидирования, при температурах, °С: 65 (1) и 80 (2)

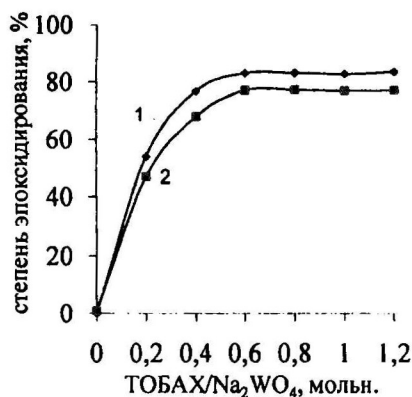


Рис. 4 – Влияние мольного соотношения ТОБАХ:  $Na_2WO_4$  на степень эпексидирования рапсового масла, при температурах, °С: 65 (1) и 85 (2).

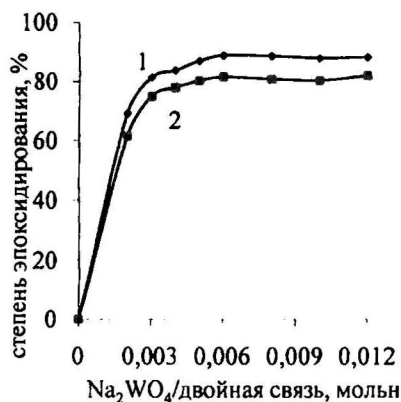


Рис. 5 – Влияние мольного соотношения вольфрамат натрия : двойная связь на степень эпексидирования рапсового масла, при температурах, °С: 65 (1) и 85 (2).

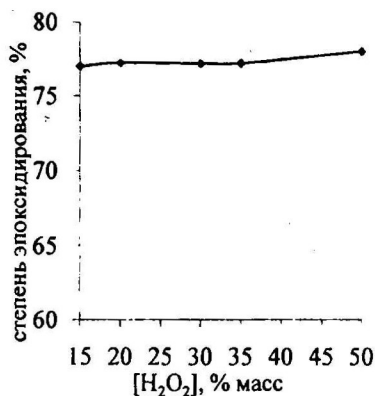


Рис. 6 – Влияние концентрации исходного пероксида водорода на степень эпексидирования рапсового масла.

В результате было определено, что оптимальным соотношением компонентов каталитической системы является мольное соотношение  $\text{Na}_2\text{WO}_4 : \text{ТОБАХ} : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1:0,6:2,5$ , а соотношением вольфрамат натрия : двойная связь = 0,006:1. При таком соотношении были проэпоксилированы рафинированные соевое, подсолнечное и рапсовое масла. Для всех масел была достигнута приблизительно одинаковая степень эпоксилирования порядка 90% при температурах 65 и 80°C (табл. 2). Причем для эпоксилирования рафинированных масел требуется значительно меньший избыток пероксида водорода.

Таблица 2 – Показатели эпоксилирования растительных масел при оптимальных соотношениях и загрузках компонентов каталитического комплекса.

Концентрация исходного  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 35% водн.;  $\text{Na}_2\text{WO}_4:\text{ТОБАХ}:\text{H}_3\text{PO}_4$ , мольн. – 1:0,6:2,55;  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ : двойная связь, мольн – 0,006:1

Масло	Температура реакции, °C	Время реакции, мин.	Двойная связь : $\text{H}_2\text{O}_2$ , мольн.	Степень эпоксилирования, %	Селективность по $\text{H}_2\text{O}_2$ , %
Рапсовое (сырое)	65	240	1:1,25	88,87	68,72
	80	60	1:1,35	87,33	63,70
Подсолнечное (рафинированное)	65	240	1:1	86,74	86,74
	80	60	1:1,1	86,14	78,31
Соевое (рафинированное)	65	240	1:1	90,25	90,25
	80	60	1:1,1	87,64	80,24
Рапсовое (рафинированное)	65	240	1:1	89,56	89,56
	80	60	1:1,1	88,26	79,87

### 3 Характеристика полученных эпоксилированных масел

Образцы эпоксилированных растительных масел были исследованы методом ИК спектроскопии. Сравнение спектров соевого и эпоксилированного соевого масел показало, что полос характерных для двойных связей в областях  $3050\text{ см}^{-1}$ ,  $1600\text{ см}^{-1}$  на спектре эпоксилированного масла нет, зато появляется полоса поглощения в районе  $824\text{ см}^{-1}$  характерная для эпоксидных групп.

Полученные масла по своим параметрам соответствуют техническим условиям на эпоксилированные соевое и подсолнечные масла марки СТ (табл. 3).

Образцы эпоксилированных соевого и сырого рапсового масел были испытаны в качестве стабилизаторов бромбутилкаучука. Результаты испытаний показали, что образцы эпоксилированного по нашей технологии масла по стабилизирующей способности не уступает импортному эпоксилированному соевому маслу (табл. 4).

Таблица 3 – Соответствие характеристик растительных масел эпоксицированных на пероксифосфатово-фраматной каталитической системе требованиям ТУ 0253-061-07510508-200\*1

Наименование показателей, единицы физической величины	Значение показателей эпоксицированного масла			Значение показателей ТУ 0253-061-07510508-2001 для марок		
	соевое	подсолнечное	рапсовое	СТ	СУ	С
Эпоксицидное число, % окисленного кислорода (не менее)	6,80	6,40	6,10	6,50	6,20	6,00
Йодное число, г J <sub>2</sub> /100 г (не более)	1,40	1,30	1,00	1,50	2,00	8,00
Кислотное число, мг КОН/г, (не более)	0,30	0,30	0,30	0,40	0,60	1,00
Массовая доля летучих веществ, % (не более)	0,02	0,01	0,03	0,09	0,10	0,80
Вязкость по вискозиметру Хеллплера при температуре 20 °С, Па·с (не более)	0,70	0,70	1,18	0,70	0,70	0,70
Термостойкость при температуре 200 °С (понижение эпоксицидного числа)% (не более)	0,40	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Температура плавления, °С (не более)	5,00	5,00	30,00	5,00	5,00	–

\*ТУ 0253-061-07510508-2001 – Масло растительное эпоксицированное



Таблица 4 – Результаты сравнительных испытаний эпоксицированных соевого и рапсового масел в качестве стабилизаторов бромбутилкаучука

Показатели	Эпоксом (контрольный образец)	Эпоксицированное соевое масло (опытный образец)	Эпоксицированное рапсовое масло (опытный образец)
Дозировка стабилизатора, % масс.	1,5	1,5	1,5
Вязкость каучука по муни ML 125°C, (1+8), ед. муни	31	31	29
Термостабильность при обработке в смесителе “Брабендер” при 130°C степень деструкции скорость деструкции	1,008 0,0005	1,009 0,0005	1,012 0,0008
Подвулканизация резиновых смесей при 130°C М мин, ед t 5,мин	28 >45	24 >45	25 >45
Реометрические показатели (МДР 2000), 0,5 arc, 160°C ML МН t 50 мин t 90 мин	0,94 2,67 7,04 11,85	0,88 2,49 7,32 10,53	0,90 2,53 7,12 10,57

#### 4 Выделение и повторное использование каталитического комплекса

Каталитический комплекс на основе ТОБАХ после эпексидирования остается в органической фазе, т. е. в эпексидированном масле, выделение его с целью повторного использования представляется сложной задачей. Мы предположили, что если использовать менее липофильный межфазный катализатор, выделение каталитического комплекса из органической фазы после реакции будет легче осуществить.

Для проверки этого предположения четвертичные соли были исследованы при установленных оптимальных соотношениях компонентов каталитического комплекса. Выявлено, что каталитические комплексы на основе КАТАПАВ С1016 и КАТАПАВ С1618 после реакции выпадали в осадок. Комплекс на основе ТЭБАХ почти полностью находился в водной фазе.

Степень эпексидирования на комплексе с участием КАТАПАВ С1618 составила 78,5%, что ниже степени эпексидирования на комплексе с ТОБАХ равной 88,9% (табл. 5). Поскольку липофильность КАТАПАВ С1618 уступает липофильности ТОБАХ, было сделано предположение, что увеличение доли этого межфазного катализатора в составе каталитического комплекса может привести к увеличению степени эпексидирования масла. Увеличением количества КАТАПАВ С1618 в каталитическом комплексе с 0,6 до 0,8 мольных частей по отношению к вольфрамату удалось добиться степени эпексидирования 83,3%.

Таблица 5 – Влияние природы МФК на показатели эпексидирования рапсового масла в присутствии пероксофосфовольфраматной каталитической системы

Температура, 65°С; Концентрация исходного  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 35% водн.; Двойная связь:  $\text{H}_2\text{O}_2$ , мольн. 1:1,25;  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ :ТОБАХ: $\text{H}_3\text{PO}_4$  мольн. – 1:0,6:2,55;  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ : двойная связь, мольн – 0,006:1

МФК	время, мин.	Селективность по $\text{H}_2\text{O}_2$ , %	Степень эпексидирования, %
ТЭБАХ	300	4,9	6,1
ТОБАХ	240	68,7	88,9
КАТАПАВ С1016	300	37,1	45,6
КАТАПАВ С1618	240	62,3	78,5

Выпавшие в осадок каталитические комплексы, были повторно использованы для эпексидирования растительных масел. Причем значения степени эпексидирования для КАТАПАВ С1618 после второго

использования близка к значениям, полученным при эпексидировании на свежей каталитической системе (табл. 6). Однако, время эпексидирования значительно увеличивается. После третьего реакционного цикла катализатор не теряет способности к эпексидированию, но эффективность значительно снижается. Добавлением дополнительных количеств вольфрамата и четвертичной аммониевой соли (около 20% от необходимого при использовании свежей каталитической системы) можно восстановить активность катализатора.

Таблица 6 – Результаты эпексидирования рапсового масла на пероксофосфовольфраматных катализаторах различных циклов использования.

Температура, 65°C; Концентрация исходного  $H_2O_2$  – 35% водн.; Двойная связь: $H_2O_2$ , мольн. 1:1,25;  $Na_2WO_4$ : двойная связь, мольн – 0,006:1

МФК	цикл	$Na_2WO_4$ : МФК: $H_3PO_4$	время, мин.	Селективность по $H_2O_2$ , %	Степень эпексидирования, %
ТОБАХ	1	1:0,60:2,55	240	68,7	88,9
КАТАПАВ C1618	1	1:0,60:2,55	360	62,8	78,5
	2		660	61,8	77,5
	3		840	24,3	30,2
КАТАПАВ C1618	1	1:0,80:2,55	240	66,7	83,3
	2		480	73,5	91,7
	3		1260	28,7	36,3
КАТАПАВ C1618	1	1:0,80:2,55	240	65,4	82,6
	2*		240	65,2	81,4
	3*		240	66,4	83,0

\* В реакционную смесь добавлялось 20% компонентов каталитического комплекса от необходимого при использовании свежей каталитической системы

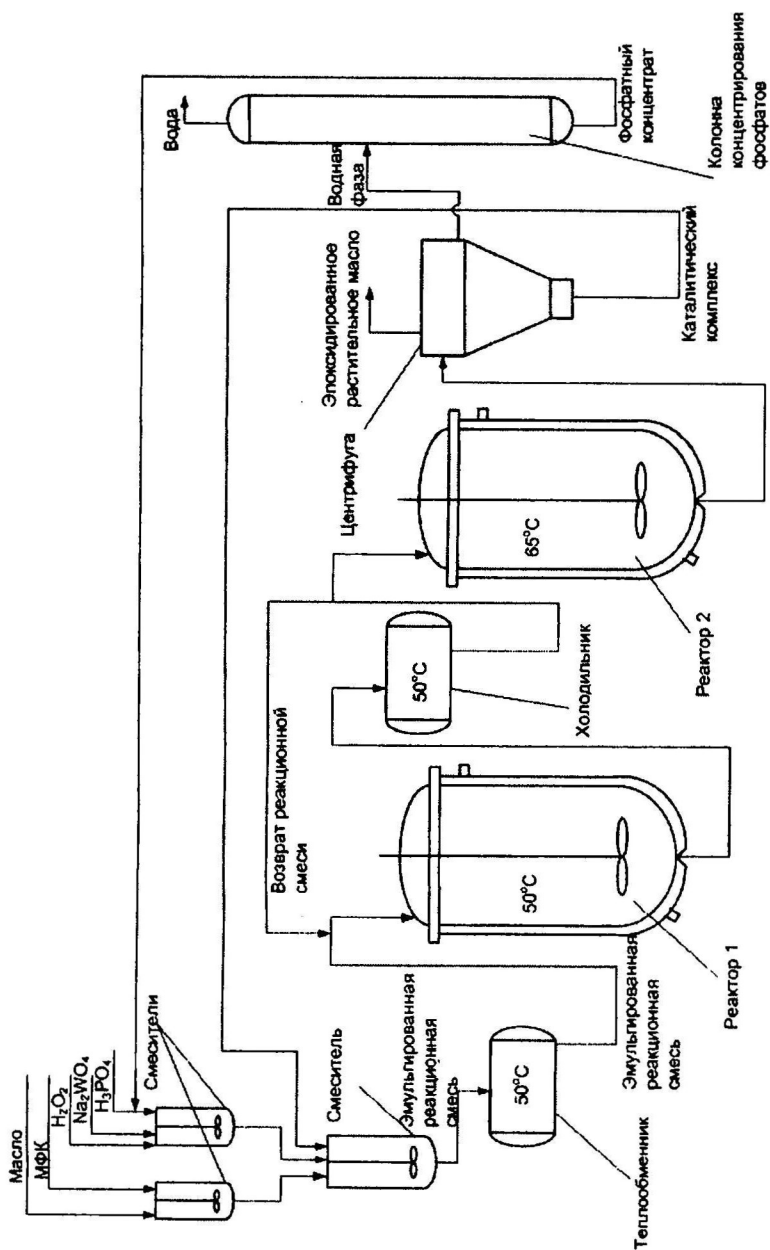


Рис. 10 – Принципиальная схема эпексидирования растительных масел перексидом водорода на пероксофосфольфраматной каталитической системе

## **5 Характеристика принципиальной схемы получения эпоксицированных растительных масел**

При эпоксицировании растительных масел на пероксофосфовольфраматной системе выделяется большое количество тепла. Особенно интенсивно оно выделяется в самом начале реакции. При недостаточном теплоотводе это может вызвать тепловой взрыв. Чтобы обеспечить надлежащий теплоотвод предлагается использовать два реактора (Рис. 10). В первом при отводе тепла и перемешивании реакцию проводить до невысокой степени конверсии (порядка 50%). Чтобы избежать перегрева поддерживать температуру не более 50°C. Во втором реакторе конверсия пероксида водорода доводится до 100% при 65°C. В этом случае, возможно, применить непрерывную схему.

Водная фаза, состоящая из раствора пероксида, вольфрамата и фосфорной кислоты, готовится отдельно от органической состоящей из масла и межфазного катализатора. Далее обе фазы направляются в перемешивающее устройство способное обеспечить образование устойчивой эмульсии. Эмульсия поступает в теплообменник, для нагрева до необходимой температуры, откуда уже поступает в первый реактор реакционного узла. Для съема избыточного тепла между реакторами установлен холодильник. Из реакционного узла смесь подается на центрифугу, где происходит разделение эпоксицированного масла, воды и катализатора. После разделения, каталитический комплекс возвращается в процесс, водная фаза подается на колонну концентрирования фосфатов для упарки воды, а куб колонны содержащий фосфаты так же возвращается в процесс. Эпоксицированное масло после разделения, не требует дополнительной обработки и готово к дальнейшему использованию.

### **ВЫВОДЫ**

1. Установлено, что пероксофосфовольфраматные комплексы образующиеся *in situ* при взаимодействии вольфрамата натрия, ортофосфорной кислоты, пероксида водорода и четвертичной аммониевой соли в качестве катализатора межфазного переноса, позволяют добиться степени эпоксицирования и селективности расходования пероксида водорода порядка 90%, как для рафинированных так и для сырых растительных масел.
2. Выявлено, что в процессах пероксофосфовольфраматного эпоксицирования растительных масел наибольшей эффективностью среди исследуемых межфазных катализаторов обладает триоктилбензиламмонийхлорид.
3. Установлены условия, при которых каталитический комплекс на основе межфазного катализатора КАТАПАВ С1618 после реакции эпоксицирования выпадает в осадок и может быть повторно использован.
4. Выявлены закономерности и подобраны оптимальные условия эпоксицирования растительных масел пероксидом водорода в отсутствии органических растворителей.

5. Установлено, что оптимальным при эпексидировании растительных масел являются использование: катализатора межфазного переноса использовать КАТАПАВ С1618; температуры – 65°C; соотношения двойная связь пероксид водорода, 1:1,25, мольн.; соотношения компонентов каталитического комплекса –  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ : КАТАПАВ С1618:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – 1:0,8:2,55 мольн.
6. Разработана принципиальная схема малоотходного процесса эпексидирования растительных масел пероксидом водорода в отсутствии органических растворителей с возможностью повторного использования каталитического комплекса, включающая в себя реакционный узел, узел разделения реакционной массы и узел выделения компонентов каталитического комплекса из водного слоя.
7. Нароботаны опытно-лабораторные образцы эпексидированных растительных масел и показана эффективность использования их в качестве стабилизаторов бромбутилкаукука.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

**Публикации в изданиях рекоммендованных ВАК РФ, для размещения материалов кандидатских диссертаций:**

1) Милославский, А.Г. Закономерности эпексидирования рапсового масла пероксидом водорода в присутствии вольфрамата натрия и четвертичных аммониевых солей/ А.Г. Милославский, А.И. Ефремов, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович// Нефтепереработка и нефтехимия –2007. - №7. –С. 42-46

**Научные статьи и материалы конференций:**

2) Милославский, А.Г. Эпексидирование рапсового масла в условиях межфазного катализа / А.Г. Милославский, А.И. Ефремов, А.П. Рахматуллина, А.Г. Лиакумович // Сб. научных трудов молодых ученых и специалистов /Чувашский ун-т: Чебоксары: 2006. –С. 161-165.

3) Милославский, А.Г. Эпексидирование ненасыщенных углеводородов пероксидом водорода/ А.Г. Милославский, А.И. Ефремов, А.Г. Лиакумович// “Жить в XXI веке” VI Республиканская школа студентов и аспирантов, Казань: 2006. –С. 64-66.

4) Милославский, А.Г. Возможность многократного использования иммобилизованных пероксвольфраматных катализаторов в процессе эпексидирования растительных масел пероксидом водорода / А.Г. Милославский, Д.Г. Милославский, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович // Современные проблемы химии и защиты окружающей среды: региональная научно-практическая конференция, Чебоксары: 2007. –С.156.

5) Miloslavsky, A.G. Epoxidation of rapeseed oil by hydrogen peroxide in the presence of phase transfer agents / A.G. Miloslavsky, D.G. Miloslavsky, R.A. Ahmedianova, A.G. Liakumovich // “Catalysis: Fundamental and Application” III International Conference, Novosibirsk: 2007. –PP. 501-502.

6) Miloslavsky, D.G. Method for preparation of dicyclopentadiene epoxides by hydrogen peroxide / D.G. Miloslavsky, A.G. Miloslavsky, R.A. Ahmedianova,

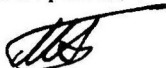
A.G. Liakumovich // "Catalysis: Fundamental and Application" III International Conference, Novosibirsk: 2007. –PP. 133-134.

7) Милославский, А.Г. Катализатор эпоксидирования рапсового масла пероксидом водорода с возможностью повторного использования / А.Г. Милославский, Д.Г. Милославский, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // "Научная сессия 2007". сборник аннотационных сообщений, Казанский государственный технологический университет, Казань: 2007. –С. 52

8) Милославский, Д.Г. Эпоксидирование дициклопентадиена пероксидом водорода в присутствии межфазного катализатора / Д.Г. Милославский, А.Г. Милославский, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // "Научная сессия 2007". Сборник аннотационных сообщений, Казанский государственный технологический университет, Казань: 2007. –С. 52

9) Милославский, А.Г. Эпоксидирование растительных масел пероксидом водорода в присутствии межфазных катализаторов/ А.Г. Милославский, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович// Тезисы доклада XXVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Том-3, Москва: 2007. –С. 404.

Соискатель



Заказ **323**

Тираж 80 экз.

---

Офсетная лаборатория КГТУ  
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

102